

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Année scolaire 1900-1901. — N° 1.

RECHERCHES
SUR LE
TÉTACHLOROPHÉNOL
ET SUR QUELQUES
TÉTACHLOROPHÉNATES

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le 10 Juin 1901

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 2^e CLASSE

PAR

Émile GROSFILLEX

Né le 1^{er} Septembre 1876, à Gex (Ain).



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

—
Juin. 1901

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Année scolaire 1900-1901. — N° 4.

RECHERCHES

SUR LE

TÉTRACHLOROPHÉNOL

ET SUR QUELQUES

TÉTRACHLOROPHÉNATES

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le 10 Juin 1901

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 2^e CLASSE

PAR

Émile GROSFILLEX

Né le 1^{er} Septembre 1876, à Gex (Ain).



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

—
Juin 1901

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET. DOYEN.
LACASSAGNE ASSESSEUR.
CROLAS. QUESTEUR

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. PAULET, CHAUVÉAU.

PROFESSEURS

Cliniques médicales.	MM. LÉPINE. BONDET. BARD. PONCET. X.
Cliniques chirurgicales.	FOCHIER. GAYET. GAILLETON. PIERRET. MONOYER. HUGOUNENQ. CAZENEUVE. FLORENCE. LORTET. TESTUT. RENAUT. MORAT. TEISSIER. AUGAGNEUR. MAYET. TRIPIER. POLLOSSON (M.) ARLOING. LACASSAGNE. COURMONT. SOULIER. CROLAS.
Clinique obstétricale et Accouchements.	
Clinique ophtalmologique.	
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.	
Clinique des maladies mentales.	
Physique médicale.	
Chimie médicale et pharmaceutique.	
Chimie organique et Toxicologie.	
Matière médicale et Botanique.	
Parasitologie.	
Anatomie.	
Anatomie générale et Histologie.	
Physiologie.	
Pathologie interne.	
Pathologie externe.	
Pathologie et Thérapeutique générales.	
Anatomie pathologique.	
Médecine opératoire.	
Médecine expérimentale et comparée.	
Médecine légale.	
Hygiène.	
Thérapeutique.	
Pharmacologie.	

PROFESSEUR ADJOINT

Clinique des Maladies des Femmes.	LAROYENNE.
---	------------

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Clinique des Maladies des Enfants.	WEILL, agrégé
Maladies des voies urinaires.	CHANDELUX —
Maladies des oreilles, du nez et du larynx.	LANNOIS, —
Accouchements.	POLLOSSON (A.) —
Propédeutique médicale.	ROQUE, —
Propédeutique chirurgicale.	GANGOLPHE, —
Botanique.	BEAUVISAGE. —

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
BEAUVISAGE.	CONDAMIN.	VALLAS.	PAVIOT.
ROQUE.	DEVIC.	SIRAUD.	NOVE-JOSSERAND
ROUX.	COLLET.	DURAND.	BÉRARD.
POLLOSSON (A.)	BOYER.	DOYON.	SAMBUC.
ROCHET.	BARRAL.	PIC.	BORDIER.
ROLLET.	MOREAU.		

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THESE

M. CROLAS, Président ; M. HUGOUNENQ, Assesseur ;

MM. BARRAL et MOREAU, Agrégés.

La Faculté de médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MA MÈRE

INTRODUCTION

Les composés chlorés du phénol ont été l'objet, ces dernières années, de nombreuses recherches.

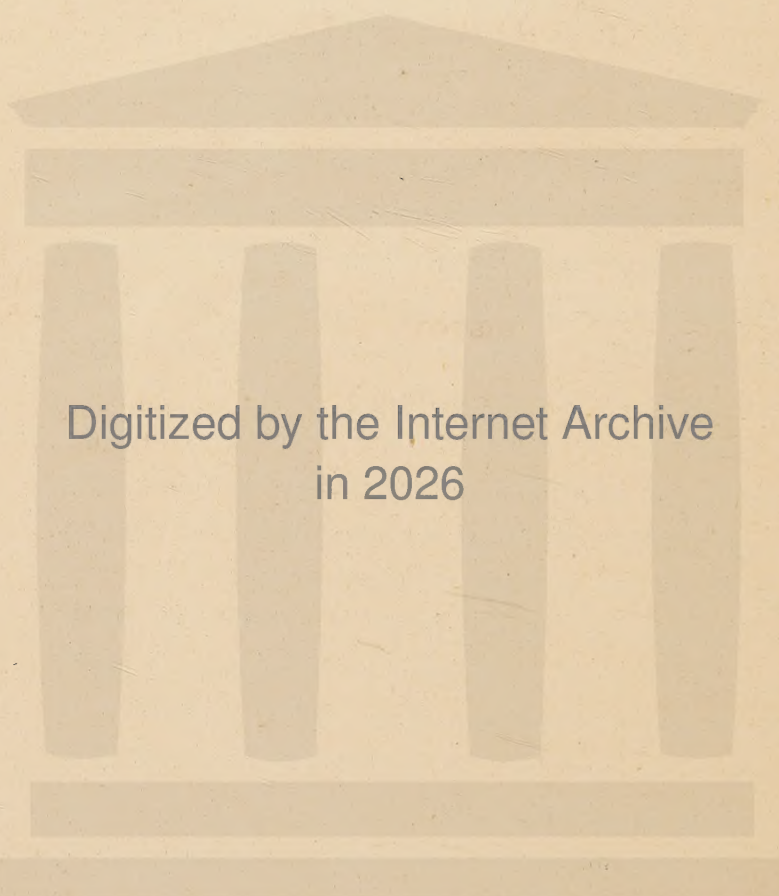
M. le professeur agrégé Barral, étudiant depuis longtemps cette question, nous a donné l'idée de ce travail. C'est à l'aide de ses savants conseils que nous avons pu le mener à bien.

Qu'il nous permette ici de le remercier de tout ce qu'il a fait pour nous durant les quatre années que nous avons passées dans son laboratoire. Nous lui en garderons une profonde reconnaissance.

En acceptant la présidence de notre thèse, M. le professeur Crolas nous donne un témoignage de haute bienveillance auquel nous sommes très sensible.

Nous ne saurions trop le remercier du grand honneur qu'il nous fait.

Que tous nos maîtres reçoivent ici nos respectueux hommages.



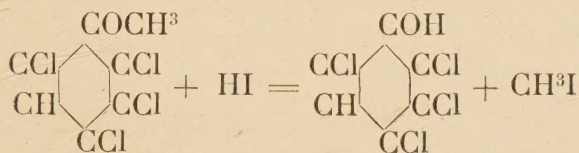
Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES
SUR
LE TÉTACHLOROPHÉNOL
ET SUR QUELQUES
TÉTACHLOROPHÉNATES

I

HISTORIQUE

Le tétrachlorophénol C^6HCl^4, OH a été obtenu pour la première fois par M. Hugounenq en 1890. Il l'obtenait en chauffant pendant vingt-quatre heures à 145-158° des tubes scellés, contenant 6 grammes d'anisol tétrachloré 1, 2, 3, 4, 6 (obtenu par chloruration de l'anisol C^6H^5O, CH^3 ou éther méthylique du phénol ordinaire C^6H^5, OH) avec 25 grammes d'acide iodhydrique de ($d = 1,7$) :



Le contenu des tubes était dissous à chaud dans la potasse ; le liquide alcalin, après filtration pour séparer l'anisol inaltéré, était précipité au moyen de l'acide

chlorhydrique. Trois échantillons de tétrachlorophénol, fusibles à 61, 63, 67°, donnaient pour le dosage du chlore, Cl pour 100 : 60,37 ; 60,73 ; 60,79 (la théorie exige pour C^6HCl^4OH (61,20).

Trouvant ces proportions de chlore un peu faibles, et, supposant que ce tétrachlorophénol devait être souillé par un peu de trichlorophénol, M. Hugounenq a fait cristalliser, afin de les purifier, ces produits dans la ligroïne. Il éprouva de grandes difficultés : « ces difficultés s'accroissent même de ce fait que le tétrachlorophénol est extrêmement soluble dans l'alcool fort, la benzine, le chloroforme et la plupart des solvants organiques.

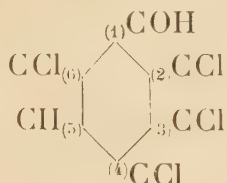
« On a essayé de le purifier en faisant cristalliser ses dérivés (le sel ammoniacal, l'éther acétique), mais on ne parvient pas à le débarrasser des impuretés qui continuent à cristalliser avec le produit principal. On parvient cependant à séparer un peu de tétrachlorophénol pur à l'aide de la ligroïne, soit par évaporation lente à chaud, soit en recueillant les premières aiguilles qui se déposent dans une solution saturée bouillante. »

Après ces traitements, il obtenait un produit fusible à 67-68°. Une seule fois il a obtenu un produit fondant à 152°, se présentant en belles aiguilles blanches, et donnant pour le dosage du chlore, Cl pour 100 : 61,32.

M. Hugounenq prépara alors avec ce produit quelques dérivés : le sel ammoniacal, le sel d'argent, le sel de plomb, le sel de cuivre et le dérivé acétyle.

Par analogie avec la constitution du tétrachloranisol

1, 2, 3, 4, 6. M. Hugounenq a donné à ce tétrachlorophénol la formule de constitution suivante :



En 1891, MM. Zincke et Wallbaum obtinrent du tétrachlorophénol pur, fondant à 67° , 5, en chauffant du tétrachlorométaoxybenzène avec de la chaux; ils donnèrent à ce corps une constitution identique à celle précédemment indiquée par M. Hugounenq.

La même année, Zincke préparait du tétrachlorophénol en mélangeant de l'acide tétraoxybenzoïque avec un poids égal de chaux, et, soumettant le tout à la distillation dans une atmosphère d'hydrogène.

Cet auteur, tout en recommandant de chauffer la masse avec de grandes précautions pour éviter qu'elle ne prenne feu, obtenait un produit fusible à 67° qui donnait à l'analyse : Cl pour 100 : 60,80.

Enfin en 1894, MM. Zincke et Schaum, en étudiant les cétones chlorées, remarquèrent que ces corps subissent très facilement une réduction et se transforment ainsi en phénols chlorés.

L'heptachlorocétone $\text{C}^6\text{Cl}^7\text{OH}$ donne le tétrachlorophénol, $\text{C}^6\text{HCl}^4\text{OH}$, identique à celui de MM. Hugounenq, Zincke et Wallbaum.

Ces auteurs indiquent ainsi cette propriété de l'heptachlorocétone.

« Cette heptachlorocétone, $\text{C}^6\text{Cl}^7\text{HO}$ est caractérisée

par la facilité avec laquelle elle se laisse réduire. Par le chlorure d'étain, le sulfite de sodium ou l'iodure de potassium en solution acétique elle se transforme en tétrachlorophénol identique à celui de MM. Zinke et Wallbaum. Recristallisé dans la benzine chaude, le tétrachlorophénol préparé par nous fondait à 65° 5. »

En 1895, M. E. Barral a indiqué deux procédés de chloruration du phénol.

- 1° En présence du perchlorure du fer anhydre ;
- 2° En présence du trichlorure d'antimoine, comme permettant d'obtenir tous les corps de cette série.

Puis un peu plus tard (1897), il indiqua le procédé de chloruration en présence de l'iode.

Dans ce travail nous avons étudié les méthodes de préparation du tétrachlorophénol :

- 1° En présence de l'iode ;
- 2° En présence du trichlorure d'antimoine ;
- 3° En présence du perchlorure de fer anhydre ;
- 4° Par chloruration directe.

Ce dernier procédé est surtout intéressant, car MM. Zinke et Pechmann, ainsi que d'autres auteurs, avaient affirmé l'impossibilité de dépasser le trichlorophénol, par chloruration directe sans adjuvant.

Un chapitre spécial sera consacré aux propriétés du tétrachlorophénol ; dans un autre, nous étudierons quelques tétrachlorophénates.

II

MÉTHODES DE PRÉPARATION DU TÉTRACHLOROPHÉNOL

Les procédés de préparation du tétrachlorophénol indiqués par MM. Hugounenq¹, Zincke², ont l'inconvénient de reposer sur la chloruration de produits relativement coûteux et de rendement minime.

Nous inspirant des travaux de M. E. Barral³, nous avons étudié les moyens d'obtenir en assez grande quantité (ainsi qu'on le verra plus loin) le tétrachlorophénol.

La préparation de ce tétrachlorophénol $C_6HCl_4.OH$ 2, 3, 4, 6. même très impur, est longue et difficile ; la purification en est également très pénible. La grande solubilité des matières étrangères et plus particulièrement des matières goudronneuses dans les dissolvants employés, en est la principale cause.

Devant ces faits que nous avons constatés dès le début de nos expériences, nous avons essayé, pour l'obtention de ce tétrachlorophénol à l'état de pureté, différentes

¹ Thèse de la faculté des Sciences (Paris 1890).

² *Berichte; d. d. Ch. Ges.* 1894 (pages 540-41).

³ *Recherches sur quelques dérivés chlorés du phénol* (1895).

méthodes que nous décrirons en indiquant pour chacune d'elles les conditions spéciales dans lesquelles il faut se placer pour avoir, avec le meilleur rendement, un produit suffisamment pur.

Pour la préparation, nous avons eu recours à quatre méthodes :

- 1° Chloruration du phénol en présence de l'Iode;
- 2° Chloruration directe du phénol;
- 3° Chloruration du phénol en présence du trichlorure d'antimoine ;
- 4° Chloruration du phénol en présence du perchlorure de fer anhydre.

1° Préparation du tétrachlorophénol en présence de l'Iode. — Dans une cornue tubulée d'environ 5 litres, nous mettons un kilogramme de phénol synthétique, dans lequel nous faisons arriver un courant de chlore pur et sec.

Cette cornue, tarée avec soin au commencement de l'expérience, est, pendant toute la durée de la chloruration soumise à des pesées fréquentes, afin de suivre régulièrement les progrès de cette chloruration.

Le phénol, blanc et cristallisé au début, devient sous l'influence du chlore un liquide rouge, puis rouge brun et enfin rouge noir.

Quand l'on arrive au trichlorophénol (reconnaisable à l'augmentation de poids de la cornue), on ajoute l'iode. A partir de ce moment, le chlore ne se fixe que très difficilement, et le produit a des tendances à se solidifier. Pour éviter ces inconvénients et permettre une plus complète chloruration, on introduit la cornue dans

un bain d'huile, dont on élève progressivement la température de 70 à 75°.

Il faut éviter de dépasser cette température, afin de diminuer la proportion des produits goudronneux.

Lorsqu'on a obtenu une augmentation de poids de 1468 grammes, c'est-à-dire lorsque les 1000 grammes de phénol ont été transformés en 2468 grammes correspondant à la transformation théorique du phénol en tétrachlorophénol, on arrête la chloruration et on coule le produit dans une capsule de porcelaine.

Le tétrachlorophénol en se refroidissant se prend en masse rouge, fusible à 56-60°.

L'inconvénient de cette chloruration, en présence de l'iode, est l'obtention, même après de nombreuses cristallisations d'un produit toujours coloré en rose. Malgré cette légère coloration, le produit obtenu est pur, il fond à 67,5-68°.

Le rendement est de 85 pour 100.

2° Chloruration directe du phénol.— Dans une préparation de tétrachlorophénol que nous nous proposons d'effectuer en présence de l'iode, l'augmentation de poids de la cornue nous indiqua qu'avant toute addition d'iode, nous avions dépassé le trichlorophénol. Pensant pouvoir obtenir le tétrachlorophénol directement, bien que MM. Zinke et Pechmann eussent affirmé le contraire dans un précédent mémoire, nous avons laissé passer le courant de chlore et avons constaté que celui-ci continuait à se fixer. Mais le passage du trichlorophénol au tétrachlorophénol demande

beaucoup plus de temps qu'il ne nous en avait fallu pour arriver au trichlorophénol.

Comme précédemment, nous chauffons la cornue au moyen d'un bain d'huile, maintenu à une température comprise de 70 à 80°. Lorsque l'augmentation de poids répond au poids théorique du tétrachlorophénol, nous retirons la cornue ; le produit coulé dans une capsule ne tarde pas à se solidifier en une masse jaune orangée.

Une fois pris en masse, nous le soumettons aux procédés de purification que nous indiquerons plus loin.

Cette purification est beaucoup plus rapide que dans le mode de préparation précédent, les matières goudronneuses étant en moins grande quantité, et les matières colorantes plus faciles à enlever.

Le point de fusion du produit brut est de 56-58°.

Le produit purifié fond à 67-68°.

Le rendement est de 80 pour 100.

3° Chloruration en présence du chlorure d'antimoine. — La chloruration du phénol en présence du trichlorure d'antimoine a été indiquée pour la première fois par M. E. Barral¹.

On fait passer un courant de chlore dans du phénol contenant de 4 à 5 pour 100 de chlorure d'antimoine.

Ainsi que l'a indiqué M. E. Barral, lors de sa préparation de l'hexachlorophénol, il faut avoir soin de s'en

¹ *Sur quelques dérivés chlorés du phénol* (Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1895).

tenir à cette proportion ; car, au-dessous, la chloruration se fait mal et, au-dessus, la quantité des produits goudronneux est sensiblement augmentée.

Par cette méthode de préparation du tétrachlorophénol, il y a toujours formation de chloranile. Pour l'éviter, il faudrait avoir un courant de chlore très sec, ce qui est difficile à obtenir par le mode de production que nous avons employé.

Le point de fusion du produit brut varie de 54 à 58°.

Le produit purifié se présente en belles aiguilles blanches, fusibles à 66-67°.

Le rendement est de 80 à 85 pour 100.

4^o Chloruration du phénol en présence du perchlorure de fer anhydre. — C'est le dernier procédé que nous ayons employé. Il a été indiqué comme procédé de chloruration du phénol, pour la première fois, par M. E. Barral¹, en 1895.

Il nous a donné de très bons résultats, et, en plus d'une chloruration rapide, une diminution notable des matières goudroneuses.

Le produit brut fond à 52-60°, le produit pur à 67,5-68°.

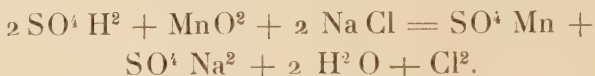
Le rendement est de 85 pour 100.

Procédé et dispositif de la chloruration. — Pour obtenir un dégagement lent et régulier de chlore, pendant la durée d'une opération se prolongeant tou-

¹ Thèse, Faculté des Sciences, Paris.

jours fort longtemps, nous nous sommes adressé au procédé de Frésenius.

Ce procédé consiste à faire réagir un mélange froid de 3000 parties d'acide sulfurique à 66° et de 1440 parties d'eau sur 1000 parties de bioxyde de manganèse, et 1200 parties de chlorure de sodium.



Au début de l'expérience, le dégagement de chlore se faisant assez rapidement, il est inutile de chauffer. Mais vers la fin, lorsque le dégagement commence à devenir irrégulier, on chauffe le mélange et cela jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore.

Ce courant de chlore contenant de la vapeur d'eau et de l'acide chlorhydrique, traverse un flacon à eau, destiné à retenir l'acide chlorhydrique; un flacon à acide sulfurique à 66° et une éprouvette à chlorure de calcium, destinés à le dessécher et, enfin, arrive dans la cornue.

Si, par elle-même, la chloruration du phénol ne présente pas de grandes difficultés et ne demande pas beaucoup de précautions, elle a l'inconvénient d'être très longue.

Une expérience de chloruration de 1 kilogramme de phénol synthétique en présence de l'iode, commencée le 23 janvier 1900, n'a été terminée que le 28 février 1900. Et, pendant tout ce temps, nous avons fait passer le chlore continuellement, jour et nuit.

PURIFICATION

La purification du tétrachlorophénol est longue et difficile.

Pour obtenir du tétrachlorophénol pur, nombreux sont les procédés de purification que nous avons employés. Nous exposerons brièvement plusieurs d'entre eux, en ne détaillant que ceux nous ayant donné de bons résultats.

Quand le produit coulé dans les capsules de porcelaine est complètement solidifié, on le pulvérise et on le met dans un ballon, avec une quantité d'éther de pétrole suffisante pour le recouvrir. Le tout étant laissé en contact pendant deux jours, l'éther de pétrole est séparé par filtration et essorage. Par évaporation, l'éther de pétrole abandonne des matières huileuses noirâtres ou rougeâtres, formant une sorte de laque au fond du verre. On recommence ce traitement avec une petite quantité d'éther de pétrole froid.

Purification par distillation en présence de l'eau. — Cent grammes de tétrachlorophénol sont mis dans une cornue avec 1000 grammes d'eau.

En distillant, l'eau entraîne le tétrachlorophénol qui, par refroidissement se solidifie en petites aiguilles communiquant au distillatum un aspect laiteux. L'opération terminée, on filtre; après dessiccation, ces aiguilles blanches fondent à 62-64.

Distillation dans le vide. — Par ce procédé nous

n'arrivons pas à un bon résultat, le produit se décomposant en partie vers 200 degrés. Il passe cependant une petite quantité d'une substance huileuse jaunâtre qui se solidifie. Après refroidissement, on constate qu'elle est formée de cristaux jaunâtres encore imprégnés de cette matière huileuse dont on se débarrasse par essorage entre plusieurs doubles de papier filtre. On fait cristalliser plusieurs fois dans l'éther de pétrole, et on obtient finalement des cristaux blancs fusibles à 62°.

Dissolvants. — Le traitement par certains dissolvants tels que le benzène, l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone ne donne aucun résultat, le produit, aussi bien que les impuretés qui l'accompagnent, étant trop solubles. On obtient par évaporation de ces dissolutions des masses plus ou moins rouge foncé fondant à 58-60°.

Purification au moyen de l'acide sulfurique de Nordhausen. — M. E. Barral en cherchant à obtenir un dérivé sulfo-conjugué au moyen de l'acide sulfurique de Nordhausen et de l'acide sulfurique à 66° a constaté que le tétrachlorophénol ne se combine pas, mais qu'au contraire il abandonne la plus grande partie de ses matières étrangères.

8 grammes de tétrachlorophénol sont mis dans un ballon avec 10 grammes d'acide sulfurique de Nordhausen. Nous obtenons une coloration rouge noirâtre et une faible élévation de température. Il se dégage un

peu d'acide chlorhydrique. Alors nous chauffons le mélange jusqu'à 50 degrés, le tétrachlorophénol se dissout en partie. Après un contact de vingt-quatre heures, nous versons le tout dans une grande quantité d'eau. Il se forme un précipité qui, recueilli, séché, pèse 7 gr. 80.

Traité par l'éther de pétrole, ce dernier abandonne par évaporation des cristaux blancs fusibles à 61-63°.

Purification au moyen de l'acide sulfurique à 66°. — Dans un ballon 8 grammes de tétrachlorophénol sont mis en contact avec 120 grammes d'acide sulfurique à 66°.

A froid, il n'y a pas d'action, mais si on chauffe le produit pendant vingt minutes à une température de 130°, le liquide noircit, et il se dégage un peu d'acide chlorhydrique. Une partie du tétrachlorophénol y étant insoluble, forme une couche huileuse surnageant à la partie supérieure. Le produit versé dans une grande quantité d'eau abandonne un précipité qui, recueilli sur un filtre et séché, pèse 7 grammes.

Le produit se dissout dans l'éther de pétrole, et, par évaporation, il se forme des cristaux blancs fondant à 62-64°.

En résumé, si le tétrachlorophénol n'est pas sensiblement attaqué par l'acide sulfurique, il semble cependant résulter de son action un procédé de purification.

Purification par la soude. — Après le premier

traitement par l'éther de pétrole, que nous avons déjà indiqué, et destiné à enlever la plus grande partie des matières huileuses, nous dissolvons le tétrachlorophénol dans une solution de soude caustique. La solution filtrée est précipitée au moyen de l'acide chlorhydrique.

Le précité recueilli par filtration à la trompe est desséché dans le vide sur l'acide sulfurique.

La dissolution dans l'éther de pétrole a une belle coloration rouge, due probablement (d'après M. E. Barral) à l'acide chloranilique.

Par évaporation, on obtient des cristaux rouges, imprégnés d'un peu de matière huileuse, que l'on peut séparer en grande partie par essorage dans du papier filtre.

Malgré un grand nombre de traitements par l'éther de pétrole, on obtient un produit toujours coloré en rouge.

Si on répète plusieurs fois ce traitement par la soude, suivi de précipitation et de cristallisation dans l'éther de pétrole, la coloration du produit diminue un peu, mais il est impossible de l'obtenir complètement blanc.

Pour l'obtenir à cet état, nous nous sommes adressé au procédé indiqué par MM. Barral et Jambon¹ pour la purification du pentachlorophénol. Nous l'avons complété en y ajoutant les précipitations fractionnées destinées à séparer les substances colorées. Le tétrachlorophénol traité par l'éther de pétrole est dissous

¹ *Bulletin de la Société chimique*, Paris, 1900.

dans la soude. On filtre et l'on traite par le bioxyde de sodium, que l'on ajoute par petites portions et en agitant continuellement. Ce corps très oxydant diminue en partie l'intensité de la coloration, et le liquide, de rouge foncé, passe au jaune clair. On ajoute environ 10 pour 100 de bioxyde de sodium. On filtre à nouveau et l'on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour précipiter à peu près le dixième du produit.

Au bout de quelques instants, on filtre; le liquide filtré est d'un beau jaune d'or. Ce premier précipité est mis à dessécher entre des doubles de papier filtré. De gris foncé qu'il était au début il devient, par dessiccation, noirâtre et prend l'aspect de résine.

Traité par l'éther de pétrole il abandonne des produits communiquant à la solution une coloration noire; par évaporation on obtient dans les verres à cristallisation une laque noirâtre, tapissant le fond et les bords.

Une certaine partie de ce précipité, complètement insoluble dans le benzène et dans l'éther de pétrole, est infusible à 200°.

Une autre partie fond de 110 à 120°.

On termine la précipitation par de l'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité très blanc est mis à dessécher. Après dessiccation, il est traité à l'éther de pétrole, qui, par évaporation abandonne des produits fusibles à 67-68°.

Le tétrachlorophénol, obtenu par ces procédés, a été soumis à l'analyse. Nous avons obtenu les résultats suivants:

Chloruration en présence de l'iode : le produit fond à 67,5-68°.

Dosages de chlore :

1^{er} échantillon.

Substance	0,2149
Ag Cl	0,5331
Cl pour 100, trouvé . . .	61,29

2^{me} échantillon.

Substance	0,2969
Ag Cl.	0,7362
Cl pour 100, trouvé . . .	61,31

3^{me} échantillon.

Substance	0,3277
Ag Cl.	0,8074
Cl pour 100, trouvé . . .	60,92
Théorie pour C^6HCl^4OH — 61,20.	

Chloruration directe : point de fusion, 67-68°.

Substance	0,2198
AgCl.	0,5511
Cl pour 100, trouvé . . .	62,00
Théorie pour C^6HCl^4OH — 61,20.	

Chloruration en présence du trichlorure d'antimoine : point de fusion, 66-67°.

Substance	0,2017
AgCl.	0,4945
Cl pour 100, trouvé . . .	60,62
Théorie pour C^9HCl^4OH — 61,20.	

Chloruration en présence de Fe^2Cl^6 anhydre : point de fusion, 67,5-68°.

Ces résultats prouvent suffisamment la pureté de nos produits.

I. Dans cette préparation il s'est bien fait un tétrachlorophénol, et non un trichlorophénol chloré $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3.\text{OCl}$ identique à celui de M. Bénédic; car, sous l'influence de la potasse ce corps aurait donné du trichlorophénate de potassium, qui, par précipitation à l'aide de l'acide chlorhydrique, aurait donné du trichlorophénol $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3.\text{OH}$.

II. D'autre part, ce n'est pas un mélange de trichlorophénol et de pentachlorophénol.

En effet, le tétrachlorophénol que nous avons obtenu dans les différentes préparations n'a pas d'odeur lorsqu'il a été débarrassé des matières visqueuses et goudroneuses par les deux traitements à l'éther de pétrole et à la soude. Or, on sait que le trichlorophénol a une odeur désagréable et pénétrante, rappelant celle de l'iodoforme.

1° De plus, en faisant des précipitations fractionnées, au moyen de l'acide chlorhydrique dans la solution sodique, nous avons, excepté toutefois pour les premières parties de la précipitation, des produits, qui après cristallisation dans l'éther de pétrole, fondaient toujours à la même température, à deux ou trois degrés près, suivant l'état de la purification.

2° Nous avons même traité chacune de ces parties à plusieurs reprises par de l'éther de pétrole froid ajouté

en petites quantités, de façon à ne dissoudre qu'une faible portion du produit; pendant l'évaporation, nous avons, dans chacun de ces traitements, séparé les premiers cristaux formés. Le liquide séparé a été abandonné à l'évaporation et a donné d'autres cristaux. Pour ces différents cristaux nous avons toujours trouvé le même point de fusion.

3° Nous avons aussi essayé de le faire cristalliser par refroidissement d'une solution saturée à 50 degrés dans l'éther de pétrole; dans une autre expérience, en laissant refroidir une solution saturée à l'ébullition du dissolvant. Les résultats ont toujours été les mêmes.

Enfin, nous avons dissous une assez grande quantité de tétrachlorophénol en saturation dans l'éther de pétrole; nous avons laissé évaporer jusqu'à formation de quelques cristaux, le liquide a été décanté, puis soumis à l'évaporation jusqu'à formation d'une nouvelle quantité de cristaux, etc. Tous ces cristaux fondaient à peu près à la même température, excepté, toutefois, le dernier produit d'évaporation des liquides mères, dont le point de fusion était abaissé jusqu'à 55-56°, par suite de la présence, en très petite quantité, d'un liquide visqueux.

III. Le produit contient-il une petite quantité de pentachlorophénol? Cela se peut très bien, car il est très difficile d'arrêter la chloruration au moment précis où tout le phénol a été transformé en tétrachlorophénol.

Comme nous n'avons pas trouvé trace de ce pentachlorophénol dans le produit purifié par le procédé

au bioxyde de sodium, et séparation du premier dixième au moyen de la précipitation à l'acide chlorhydrique, il est probable que, s'il existe du pentachlorophénol, on le retrouve dans cette première partie de la précipitation.

Nous avons essayé de l'isoler dans cette première partie par des traitements successifs à l'éther de pétrole, nous avons obtenu des produits sous forme de vernis colorés, d'où nous avons pu séparer quelques masses cristallines fortement colorées, fondant entre 100-120° et entre 150-170°.

Ces dernières contiennent probablement du pentachlorophénol, mais nous n'avons pas eu loisir de poursuivre la purification de cette petite quantité de pentachlorophénol.

IV. L'acétate de tétrachlorophénol, purifié par un grand nombre de cristallisations (M. Barral), puis saponifié par la solution alcoolique de potasse caustique a donné du tétrachlorophénol fondant à 67°,5.

III

PROPRIÉTÉS DU TÉTRACHLOROPHÉNOL

Le tétrachlorophénol pur se présente sous l'aspect de petites aiguilles blanches fusibles à 67-68°. A la température ordinaire, il est inodore, mais sous l'influence de la chaleur il se colore peu à peu en rouge brun, en abandonnant à l'air des fumées blanches très irritantes, en même temps qu'il se dégage un peu d'acide chlorhydrique.

Nous avons cherché à le distiller dans le vide, sous 40 millimètres, le liquide se colore peu à peu en rouge brun et commence à bouillir vers 190° (le thermomètre plongeant dans la vapeur). Mais la température s'élève progressivement vers 200° sans se fixer bien exactement. Il passe un liquide huileux, jaune, qui se solidifie partiellement. L'atmosphère du ballon contient un peu d'acide chlorhydrique.

En conséquence, le tétrachlorophénol soumis à l'action de la chaleur, dans le vide, se décompose en grande partie. Cependant, nous avons pu le sublimer en le maintenant longtemps vers 150°.

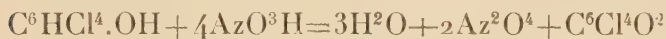
Quand l'on respire du tétrachlorophénol bien pulvérisé, il provoque l'éternuement.

Presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, il est par contre très soluble dans la benzine, l'éther de pétrole, l'alcool, la ligroïne, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Il se dissout très bien dans les alcalis; mais, si on abandonne ces dissolutions en présence de l'air, l'acide carbonique se combine à ces alcalis pour donner des carbonates alcalins et un précipité de tétrachlorophénol. Cette propriété jointe à la très grande solubilité des tétrachlorophénates alcalins et alcalino-terreux, dans l'eau, rend fort difficile la préparation de ces différents sels.

L'acide sulfurique et même l'acide sulfurique de Nordhausen, à une température supérieure à 100° produisent une décomposition profonde, sans toutefois qu'il y ait formation de dérivés sulfo-conjugués (E. Barral).

M. Hougounenq, en laissant en contact pendant plusieurs jours le mélange azoto-sulfurique sur du tétrachlorophénol, a obtenu un liquide rouge et des aiguilles jaunes de chloranile :



il n'est pas arrivé à obtenir un dérivé nitré.

M. E. Barral nous communique les résultats d'expériences encore inédites :

1° En faisant agir pendant très peu de temps l'acide azotique fumant, il se forme de la quinone trichlorée, $\text{C}^6\text{HCl}^3\text{O}^2$ donnant pour le dosage en chlore Cl pour 100 50,40 (théorie 50,35) en même temps que des matières visqueuses contenant un peu d'acide chloranilique.

2° En augmentant la durée du contact de l'acide azotique fumant, ou même en employant l'acide azotique ordinaire froid, il se produit de la quinone trichlorée, avec un peu de quinone tétrachlorée, de l'acide chloranilique et des produits rouges visqueux.

3° En faisant réagir le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique sur le tétrachlorophénol à des températures de 20, 50 et 100°, une partie du tétrachlorophénol est détruite (20 à 30 o/o); il se forme : un mélange de trichloroquinone et de tétrachloroquinone (20 à 25 o/o) et une matière visqueuse, orangée (20 à 50 o/o) à odeur forte et désagréable de quinone chlorée.

On peut préparer les éthers du tétrachlorophénol en maintenant à l'ébullition pendant plusieurs heures, au réfrigérant ascendant, un mélange de chlorure d'acide et de tétrachlorophénol.

IV

TÉTACHLOROPHÉNATES

Afin de compléter cette étude sur le tétrachlorophénol, nous avons préparé quelques-uns de ses principaux sels. Nous les avons obtenus par la méthode de double décomposition.

Préparation. — Pour préparer les tétrachlorophénates par cette méthode, l'on prend une molécule de tétrachlorophénol que l'on dissout dans de l'eau, contenant un peu plus d'une molécule de soude en dissolution. On ajoute, ainsi que l'a fait remarquer M. Hugounenq dans une précédente étude¹, de l'acide azotique étendu goutte à goutte et en agitant continuellement, jusqu'à formation d'un léger précipité.

Cette addition est nécessaire pour la destruction de l'alcali qui a été mis en excès au début ; (pour éviter la précipitation du carbonate de la base, il faut prendre de la soude aussi exempte que possible de carbonate.) On filtre et on ajoute alors la dissolution contenant une molécule du sel de la base dont on veut obtenir le tétrachlorophénate. On a un précipité qui, recueilli sur un

¹ Thèse, Faculté des Sciences, Paris, 1900.

filtre, est lavé rapidement et mis à dessécher sous la cloche à acide sulfurique.

Purification. — Les tétrachlorophénates obtenus par cette méthode peuvent renfermer :

1° Soit un excès de sel métallique, dans ce cas on lave le précipité à l'eau froide jusqu'à élimination complète ;

2° Soit un excès de tétrachlorophénol, surtout si la solution était acide. Dans ce cas, une fois le produit sec, on le traite soit au benzène, soit à l'éther de pétrole, de façon à enlever cet excès de tétrachlorophénol.

Détermination de l'eau. — Lorsque le benzène est complètement évaporé, le produit finement pulvérisé est mis sous la cloche à acide sulfurique pendant vingt-quatre heures.

Lorsque la substance est ainsi desséchée dans le vide, on en pèse une certaine quantité sur un verre de montre, et on porte le tout à l'étuve à 110 degrés pendant six heures. On fait une première détermination, puis on remet à l'étuve le produit pendant deux heures ; on pèse à nouveau. Si le poids a varié, on laisse à l'étuve jusqu'à l'obtention d'un poids constant. La différence donne la perte d'eau.

Dosage du Chlore. — Pour doser le chlore, nous mettons dans un tube de verre alumineux de 30 à 40 centimètres de longueur, de la chaux pure, environ 2

centimètres, puis le mélange intime de chaux et du composé chloré, et finissons de remplir le tube avec de la chaux pure. On le chauffe très lentement et graduellement au rouge cerise de l'extrémité ouverte à l'autre extrémité. Après refroidissement, on verse dans 30 à 40 centimètres cubes d'eau, on dissout la chaux à l'aide de l'acide azotique pur. Après filtration, on précipite par l'azotate d'argent, on laisse reposer vingt-quatre heures. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé, séché à l'étuve de 105 à 110°, puis calciné avec les précautions d'usage.

Tétrachlorophénate de manganèse.

Le tétrachlorophénate de manganèse est obtenu par double décomposition entre une solution contenant 28 gr. 75 de tétrachlorophénate de sodium et une solution contenant 16,70 de chlorure de manganèse. Il se fait un précipité brun marron de tétrachlorophénate de manganèse, que l'on recueille sur un filtre.

Après l'avoir lavé rapidement à l'eau tiède un certain nombre de fois, de façon à enlever l'excès de manganèse, on met le produit sous la cloche à acide sulfurique. Une fois sec, il est traité à l'éther de pétrole de façon à enlever l'excès de tétrachlorophénol qu'il pourrait contenir.

Le tétrachlorophénate de manganèse est en partie soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'eau, le benzène, l'éther de pétrole, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Il donne à l'analyse :

Détermination de l'eau (perte dans le vide et à 105-110°):

Matière	1,0128
Perte à 110°	0,0411
Eau pour 100	4,05
Théorie pour $C^{12} H^2 Cl^8 O^2 Mn + H^2 O$. . .	3,36

La quantité d'eau contenue dans le tétrachlorophénate de manganèse n'a pas été dosée bien exactement, car cette molécule d'eau se perd en partie et très lentement dans le vide.

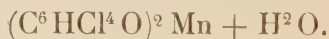
Détermination du chlore :

Matière	0,3088
AgCl	0,6492
Chlore pour 100	53,05
Théorie pour $C^{12} H^2 Cl^8 O^2 Mn + H^2 O$. . .	53,09

Le métal, dosé à l'état d'oxyde, donne à l'analyse :

Matière	0,2791
Oxyde de manganèse.	0,0416
Manganèse pour 100.	10,73
Théorie pour $C^{12} H^2 Cl^8 O^2 Mn + H^2 O$. . .	10,28

ce qui nous autorise à lui donner la formule suivante :



Tétrachlorophénate de cuivre.

Le tétrachlorophénate de cuivre a été obtenu pour la première fois par M. Hugounenq en 1890. Il l'obtenait

en précipitant du tétrachlorophénate d'ammoniaque par du sulfate de cuivre.

A l'analyse il a obtenu :

Détermination de l'eau, pour 100 . . .	1,73
$(C^6 HCl^4 O)^2 Cu + 1/2 H^2 O$. . .	1,68
Cu : trouvé	11,96
Calculé.	12,08

Le tétrachlorophénate de cuivre que nous avons préparé par double précipitation entre une solution de tétrachlorophénate de sodium et une solution d'azotate de cuivre, est un corps rouge foncé, insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone, le benzène, etc.

Un peu soluble dans l'alcool, il est reprecipité par addition d'eau, en communiquant au liquide une coloration rouge intense.

A l'analyse il nous a donné :

Détermination de l'eau.

Matière	0,9566
Perte à 110 degrés	0,0370
Eau pour 100.	3,853
Théorie pour $C^{12} H^2 Cl^8 O^2 Cu + H^2 O$.	3,31

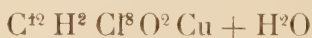
Dosage du chlore.

Matière	0,3191
AgCl.	0,6455
Chlore pour 100	52,23
Théorie pour $C^{12} H^2 Cl^8 Cu + H^2 O$.	52,30

Dosage du cuivre.

Matière	0,3728
Oxyde de cuivre	0,0537
Cuivre pour 100	11,50
Théorie pour $C^{12} H^2 Cl^8 O^2 Cu + H^2 O$.	11,60

Ce qui nous autorise à lui donner la formule :



Tétrachlorophénate de mercure.

Le tétrachlorophénate de mercure est un corps amorphe, jaune, insoluble, dans l'eau, l'alcool, le benzène etc.

Détermination de l'eau.

Matière	1,3011
Perte à 110 degrés.	0,0603
Eau pour 100	4,32
Théorie pour $C^{12} H^2 Cl^8 O^2 Hg + 2 H^2 O$.	5,17

Dosage du chlore.

Matière	0,4796
Ag Cl	0,8109
Cl pour 100 trouvé	40,42
Théorie pour $C^{12} H^2 Cl^8 O^2 Hg + 2 H^2 O$.	40,68

Nous avons effectué le dosage du mercure à l'état de mercure métallique.

Matière	0,4081
Mercure.	0,1257
Calculé pour 100	30,22
Théorie pour $C^{12} H^2 Cl^8 O^2 Hg + 2 H^2 O$.	30,80

Aussi la formule est-elle :



Tétrachlorophénates de Cobalt et de Nickel.

Les tétrachlorophénates de cobalt et de nickel sont fort instables ; nous avons essayé de les préparer par double décomposition, soit à chaud, soit à froid ; mais, nous avons toujours eu un excès d'oxyde provenant d'une dissociation se produisant quand ils ne sont pas complètement secs. De plus, ils sont toujours partiellement décomposés par l'acide carbonique de l'air.

Tétrachlorophénate de Cobalt.

Le tétrachlorophénate de cobalt préparé par double décomposition se présente sous l'aspect de petits cristaux violets, un peu solubles dans l'eau surtout à chaud, mais insolubles dans les autres dissolvants.

A l'analyse, on a :

Détermination de l'eau.

Matière	
Perte d'eau à 110 degrés	0,0604
Eau pour 100	6,90
Théorie pour $(C^6 HCl^4 O)^2 CO + 2 H^2 O$.	6,45

Nous avons dosé le cobalt à l'état de sulfate :

Matière	0,2435
Sulfate de Cobalt	0,1214
Cobalt pour 100	17,51
Théorie pour $(C^6 HCl^4 O)^2 CO + 2 H^2 O$.	10,74

La formule paraît être :



Tétrachlorophénate de nickel.

Le tétrachlorophénate de nickel préparé par double décomposition, est une poudre cristalline verdâtre, un peu soluble dans l'eau, mais insoluble dans les autres dissolvants.

A l'analyse, on a :

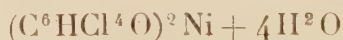
Détermination de l'eau,

Matière	0,6273
Perte à 110°	0,0698
Eau pour 100	11,13
Théories pour $(C^6 HCl^4 O)^2 Ni + 4 H^2 O$.	12,35

Nous avons dosé le nickel à l'état de sulfate :

Matière.	0,5624
Sulfate de nickel	0,1407
Nickel pour 100	13,44
Théorie pour $(C HCl^4 O)^2 Ni + 4 H^2 O$.	10,12

La formule paraît être :



CONCLUSIONS

I. Nous avons étudié quatre méthodes de préparation du tétrachlorophénol :

1° Chloruration en présence de l'iode ;

2° Chloruration directe du phénol ;

3° Chloruration en présence du trichlorure d'antimoine ;

4° Chloruration en présence du perchlorure de fer anhydre.

II. Pour avoir du tétrachlorophénol chimiquement pur, fondant à 67-68°, nous avons traité la solution sodique par le bioxyde de sodium et les précipitations fractionnées.

III. Nous avons étudié et préparé quelques tétrachlorophénates de :

Manganèse.

Cuivre.

Mercure.

Cobalt.

Nickel.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
CROLAS.

Vu :

LE DOYEN,
LORTET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 3 juin 1901.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
GABRIEL COMPAYRÉ.

lyco - Imp. A. Re. 1, rue Gentil. - 26951

